

APR 21 2003

P21547-A03

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : N. TAKANO et al.

Group Art Unit: 1712

Serial No : 09/973,719

Examiner: M. J. Feely

Filed : October 11, 2001

For : INCOMBUSTIBLE RESIN COMPOSITION, PREPREG, LAMINATED
PLATE, METAL-CLAD LAMINATED PLATE, PRINTED WIRING BOARD
AND MULTI-LAYER PRINTED WIRING BOARD

DECLARATION OF NOZOMU TAKANO UNDER 37 C.F.R. § 1.131

Commissioner of Patents and Trademarks
Washington, DC 20231

Sir :

I, Nozomu Takano, being duly warned, declare that:

1. I am an inventor of the subject matter claimed in the instant U.S. Appln. No. 09/973,719 ("the '719 application"), which is rejected in the Office Action mailed November 21, 2002 ("the rejection").

2. The '719 application claims priority of Japanese Appln. No. P2000-313720 ("the JP '720 application"), filed October 13, 2000.

3. Prior to September 15, 2000, I was a member of a group that was in possession of the incombustible resin composition that the rejection asserts is disclosed in U.S. Patent No. 6,303,681 to Furukawa et al. I know this because prior to September 15, 2000, the group had reduced to practice and documented an incombustible resin composition comprising a silicone

#9
5/19/03
7C
RECEIVED
APR 24 2003
TC 1700

P21547.A04

oligomer, a resin material, and a metal hydrate, wherein the metal hydrate comprises at least 20% by weight of the solids of the resin composition.

4. Exhibit A, attached hereto, is a copy of a Draft Specification, which was prepared before September 15, 2000.

5. Exhibit B, attached hereto, is a copy of the computer "file property" (and an English language translation thereof) bearing a date of creation before September 15, 2000, with respect to the electronic storage of the Draft Specification. Exhibit B is partially redacted with respect to dates.

6. The Draft Specification discloses, *inter alia*, an incombustible resin composition including the same twenty four experimental examples that are disclosed in the JP '720 application.

7. Exhibit C, attached hereto, is a partial English language translation of the Draft Specification (e.g., not including a translation of the examples, which are the same as those in the JP '720 application).

8. Exhibit D, attached hereto, is a letter of request ("the letter") for a patent application from our group to our patent attorney. Before September 15, 2000, the letter was forwarded to the attorney with the Draft Specification as an attachment.

9. English language translations of certain portions of the letter are set forth adjacent to the corresponding Japanese text. Exhibit D is partially redacted.

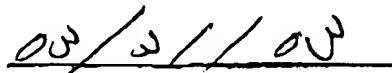
10. I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true, and further that these

P21547.A04

statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.



Nozomu TAKANO



Date

P21547.A04

EXHIBIT A

【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 炭焼銅和型印刷配線板の対応を目的として、基板のハロゲンフリー化を図る。

【構成】 無機充填剤として金属水和物を用い、金属水和物の表面をシリコーン重合体で処理することにより、ハロゲンフリーでも可燃性が確保できかつ耐熱性に優れた積層板用樹脂組成物が得られる。

【選択図】 無し

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭素化合物を含まない難燃性樹脂組成物及びそれを用いた積層板、印刷配線板

【特許請求の範囲】

【請求項1】 10体積%以上の金属水和物とシリコーン重合体を用いることを特徴とする炭素化合物を含まない難燃性樹脂組成物及びそれを用いた積層板、印刷配線板。

【請求項2】 金属水和物として予めシリコーン重合体で表面処理した金属水和物を用いることを特徴とする請求項1に記載の炭素化合物を含まない難燃性樹脂組成物及びそれを用いた積層板、印刷配線板。

【請求項3】 予めシリコーン重合体を含有する処理溶液に金属水和物を配合・攪拌した後、樹脂組成物を配合することを特徴とする炭素化合物を含まない難燃性樹脂組成物及びそれを用いた積層板、印刷配線板請求項1に記載の炭素化合物を含まない難燃性樹脂組成物及びそれを用いた積層板、印刷配線板。

【請求項4】 金属水和物として水酸化アルミニウムを含むことを特徴とする請求項1乃至3に記載の炭素化合物を含まない難燃性樹脂組成物及びそれを用いた積層板、印刷配線板。

【請求項5】 金属水和物として水酸化マグネシウムを含むことを特徴とする請求項1乃至3に記載の炭素化合物を含まない難燃性樹脂組成物及びそれを用いた積層板、印刷配線板。

【請求項6】 金属水和物として水酸化カルシウムを含むことを特徴とする請求項1乃至3に記載の炭素化合物を含まない難燃性樹脂組成物及びそれを用いた積層板、印刷配線板。

【請求項7】 金属水和物が水酸化アルミニウムであることを特徴とする請求項1乃至3に記載の炭素化合物を含まない難燃性樹脂組成物及びそれを用いた積層板、印刷配線板。

【請求項8】 水酸化アルミニウムの平均粒径が5 μ m以下であることを特徴とする請求項1乃至4、7に記載の炭素化合物を含まない難燃性樹脂組成物及びそれを用いた積層板、印刷配線板。

【請求項9】 表面処理剤となるシリコーン重合体の末端が金属水和物の表面と反応可能なシランール基を有していることを特徴とする請求項1乃至8に記載の炭素化合物を含まない難燃性樹脂組成物及びそれを用いた積層板、印刷配線板。

【請求項10】 シリコーンオリゴマのシロキサン繰り返し単位が2～100であることを特徴とする請求項1乃至9に記載の炭素化合物を含まない難燃性樹脂組成物及びそれを用いた積層板。

層板、印刷配線板、

【請求項 11】 シリコン重合体がフェニル基を含有していることを特徴とする請求項 1乃至 10 に記載の臭素化合物を含まない難燃性樹脂組成物及びそれを用いた積層板、印刷配線板、

【請求項 12】 シリコン重合体の各シロキサン単位に各々 1 つ以上のフェニル基を含有することを特徴とする請求項 1乃至 10 に記載の臭素化合物を含まない難燃性樹脂組成物及びそれを用いた積層板、印刷配線板、

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、各種電子材料に用いられる臭素化合物を含まない難燃性樹脂組成物及び印刷配線板用等の金属箔張り積層板や多層印刷配線板に用いられる積層板・印刷配線板に関する。

【0002】

【従来の技術】

各種電子機器等に用いられる多くの樹脂組成物には、火災等に対する安全性を確保するため難燃性が付与されている。難燃化には様々な手法が用いられているが、その優れた難燃性からこれまで臭素化合物が広く用いられてきた。しかしながら、地球規模で環境破壊に関する問題意識が高まるなか、焼却時等に腐食性の臭素だけでなく毒性の高い化合物を形成する可能性がある臭素化合物に代わる難燃システムが検討されている。一方、実装部品のはんだ材料に関しても、従来 Sn-Pb 系が主に使用されているが、廃棄処理時等に土壌等を汚染する可能性がある Pb を用いないのはんだ材料の検討も進んでいる。はんだ材料の Pb フリー化に関する報告等を見ると融点は上昇することが予想されており、これに伴ってリフロー温度も上昇する可能性が高い。

こうした状況において、今後の電子材料に用いられる樹脂組成物には、臭素化合物を用いないことと同時にこれまで以上に高い耐燃性が要求される。

【0003】

臭素化合物に代わる難燃化の手法としては、従来からリンや窒素化合物の添加や樹脂骨格への導入等が行われている（特開平 11-124489 号、特開平 11-199753 号）。しかしながら、リンや窒素により難燃性を確保するためにはある程度の量を配合する必要がある。これによって吸水率の増加や耐熱性の低下等を引き起こす問題があった。このため、リンや窒

素の導入量の低減を目的に、金属水和物を併用する方法がある。しかしながら、金属水和物は焼却時に冷却効果を発現する水を多くトラップしているため、ある程度の量以上配合すると耐熱性が急激に低下する問題がある。これは、金属水和物が水をリリースする温度がはんだの溶融温度よりも低いことに起因しており、今後溶融温度が更に涼くなることが予想されている Pb フリーのはんだではより顕著になると思われる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

金属水和物を用いて耐燃性を向上させる手法として、水をリリースする温度が比較的高い（約 340℃）の水酸化マグネシウムを用いる方法がある（特開平 11-181305 号）が、水酸化マグネシウムは耐燃性に劣るという問題がある。また、金属水和物の表面にシラン処理を施す方法もあるが（特開平 11-181380 号、特開平 11-217467 号）、金属水和物の分散性の向上や引張強度や伸びの向上等を目的としており、シラン処理剤としてはシラン化合物モノマが使用されている。シラン化合物モノマでは、モノマ自体の耐熱性が低いことや金属水和物表面への処理効率が低いことも有り、金属水和物の耐熱性の向上は認められない。

【0005】

本発明は、金属水和物とシリコン重合体を用いることで上記従来技術の問題点を解消し、臭素化合物を用いずに難燃性樹脂組成物及びこれを用いた積層板、印刷配線板を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、金属水和物とシリコン重合体を用いて臭素化合物を含まない難燃性樹脂組成物及びこれを用いた積層板、印刷配線板である。以下、本発明について詳述する。

【0007】

本発明で用いる金属水和物は特に限定されず、例えば水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の従来より難燃性樹脂組成物に使用されている公知のものを使用することができる。また、これら金属水和物とその他の無機充填剤を併用することもできる。併用する無機充填剤の種類や形状は、特に限定するものではなく、例えば炭酸カルシウム、アルミナ、酸化チタン、マイカ、炭酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、シリカ、ガラス短繊維やボウ酸アルミニウムや炭化ケイ素等の各種ウィスカ等が用いられる。

さらに、これらを数種類併用しても良い。無機充填剤の配合量は、金属水和物が10体積%以上となる範囲内であれば特に限定するものではない。

[0008]

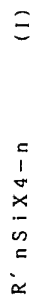
本発明におけるシリコーン重合体は、2官能性シロキサン単位 ($\text{R}_2\text{SiO}_{1/2}$)、3官能性シロキサン単位 ($\text{RSiO}_{3/2}$) (式中、Rは有機基であり、シリコーン重合体中のR基は互いに同一であっていてもよいし、異なってもよい。)及び4官能性シロキサン単位 (SiO_4) から選ばれる少なくとも1種類のシロキサン単位を含有し、重合度は2~7000が好ましい。さらに好ましい重合度は2~100、特に好ましい重合度は2~70であり、末端に水酸基と反応する官能基を1個以上有するものである。ここで、重合度は、その重合体の分子重 (低重合度の場合) 又はゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより標準ポリスチレン若しくはポリエチレングリコールの検量線を利用して測定した数平均分子量から算出したものである。

前記のRとしては、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基等があるが、金属水和物の耐熱性をより向上させるためにはフェニル基の比率を高くすることが好ましい。水酸基と反応する官能基としては、シラノール基、炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数1~4のアシルオキシ基、塩素等の臭素以外のハロゲン等がある。

[0009]

本発明におけるシリコーン重合体は、一般式 (1)

[化1]

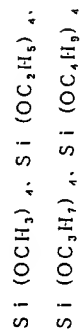


(式中Xは、塩素等の臭素以外のハロゲン又は-O-Rを示し、ここで、Rは炭素数1~4のアシル基、炭素数1~4のアルキルカルボニル基を示し、R'は炭素数1~4のアルキル基、フェニル基等の有機基、nは0~2の整数を意味する)で表されるシリラン化合物を加水分解、重縮合させて得ることができる。

[0010]

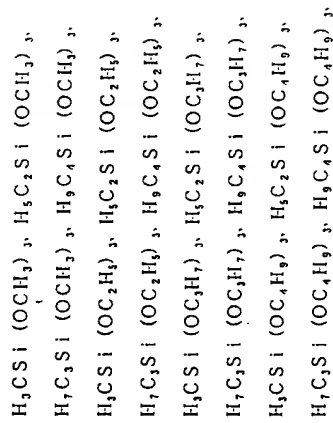
前記一般式 (1) で表されるシリラン化合物は、具体的には

[化2]



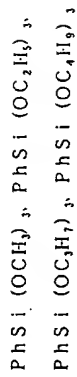
等のテトラアルコキシシランなどの4官能性シリラン化合物 (以下、シリラン化合物における官能性とは、縮合反応性の官能基を有することを意味する。)、

[化3]



等のモノアルキルトリアルコキシシラン、

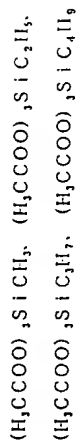
[化4]



(ただし、Phはフェニル基を示す。以下同様)

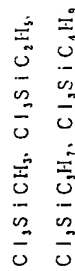
等のフェニルトリアルコキシシラン、

[化5]



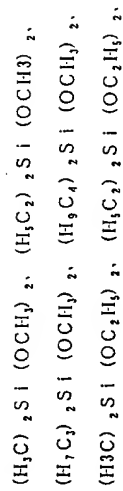
等のモノアルキルトリアシルオキシシラン

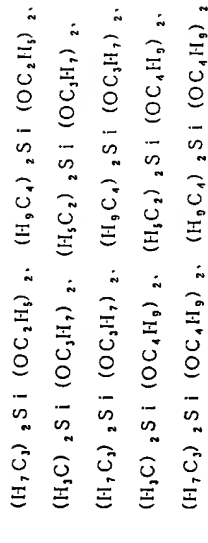
[化6]



等のモノアルキルトリハロゲノシランなどの3官能性シリラン化合物、

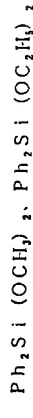
[化7]





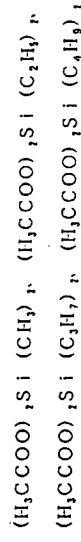
等のジアルキルジアルコキシシラン、

【化8】



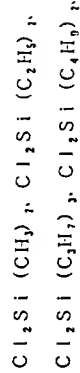
等のジフェニルジアルコキシシラン、

【化9】



等のジアルキルジアシルオキシシラン、

【化10】



等のアルキルジハロゲンシランなどの2官能性シラン化合物がある。

【0011】

本発明に用いられる前記一般式(1)で表されるシラン化合物としては、4官能性シラン化合物又は3官能性シラン化合物、2官能性シラン化合物のいずれか若しくはその混合物が適宜使用される。特に耐熱性向上のためには、フェニル基を有するフェニルトリアルコキシシラン化合物やジフェニルジアルコキシシラン化合物を用いることが好ましく、これら化合物の使用量としては、総シラン化合物に対して好ましくは、5～100モル%の割合で使用され、特に好ましくは、50～100モル%の割合で使用される。

【0012】

本発明におけるシリコーン重合体は、前記した一般式(1)で表されるシラン化合物を加水分解、重縮合して製造されるが、このとき、触媒としては、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、フッ酸等の無機酸、シュウ酸、マレイン酸、スルホン酸、半酸等の有機酸を使用することが好ましく、アンモニア、トリメチルアンモニウムなどの塩基性触媒を用いることもできる。これら触

媒は、一般式(1)で表されるシラン化合物の量に応じて適量用いられるが、好適には一般式(1)で表されるシラン化合物1モルに対し0.001～1.0モルの範囲で用いられる。

【0013】

また、この反応に際して、水が存在させられる。水の量も適量定められるが、多すぎる場合には塗布液の保存安定性が低下するなどの問題があるので、水の量は、一般式(1)で表されるシラン化合物が有する加水分解性基(例えばアルコキシ基等)1モルに対して、0～5モルが好ましく、0.5～2モルの範囲とすることがより好ましい。

【0014】

また、上記の加水分解・重縮合は、溶媒中で行うことが好ましい。溶媒としては特に限定するものではない。シリコーン重合体の反応は、シラン化合物と触媒、水、溶媒を適宜配合・混合して得られるが、その際のシラン化合物の濃度や反応温度、反応時間等は特に限定するものではない。

【0015】

これらシリコーン重合体は、金属水和物の表面を覆って金属水和物が持っている水をリリースする温度を向上させるはたらきがある。通常、金属水和物が水をリリースする温度は、金属水和物を単独で加熱減圧や示差走査熱分析、熱分解ガスクロマトグラフィ等で測定できる。水をリリースする温度は金属水和物の種類や形状等により大きく異なるが、金属水和物として水酸化アルミニウムを用いた場合には、上記シリコーン重合体で処理することにより数℃から数十℃高くなる。

【0016】

また本発明では、シリコーン重合体以外に各種カップリング剤等を併用してもよい。カップリング剤としてはシラン系カップリング剤やチタネート系カップリング剤等があり、シラン系カップリング剤としては、一般にエポキシシラン系、アミノシラン系、カチオニックシラン系、ビニルシラン系、アクリルシラン系、メルカプトシラン系及びこれらの複合系等がある。

【0017】

本発明で用いる樹脂は炭素を含まないものであれば特に限定されず、例えばエポキシ樹脂系、ポリイミド樹脂系、トリアジン樹脂系、フェノール樹脂系、メラミン樹脂系、これら樹脂の複合系等が用いられる。また、これらの樹脂は2種類以上を併用してもよく、必要に応じて各種硬化剤、硬化促進剤等を使用し、これらを溶剤溶液として配合してもかまわない。

[0018]

硬化剤としては、従来公知の種々のものを使用することができ、例えば樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合には、ジシアジアミド、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルフォン、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、フェノールポラックやクレゾールポラック等の多官能性フェノール等をあげることができる。これら硬化剤は何種類かを併用することも可能である。促進剤の種類や配合量は特に限定するものではなく、例えばイミダゾール系化合物、有機リン系化合物、第3級アミン、第4級アンモニウム塩等が用いられ、2種類以上を併用してもよい。

[0019]

これら樹脂材料及び金属水和物、シリコーン重合体を希釈してワニス化するためにしばしば溶剤が用いられる。この溶剤は特に限定はなく、例えばアセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、エチレンジグリコールモノメチルエーテル、N、N-ジメチルホルムアミド、メタノール、エタノール等があり、これらは何種類かを混合してもよい。また、ワニスの固形分濃度は特に制限はなく、樹脂組成や無機充填剤の種類及び配合量等により適宜変更できるが、50重量%~85重量%の範囲が好ましい。50重量%より低いとワニス粘度が低く、ブリブレッグの樹脂分が低くなりすぎ、85重量%より高いとワニスの増粘等によりブリブレッグの外観等が著しく低下しやすい。

[0020]

ワニス化する際の金属水和物の表面処理方法は特に限定されず、上記シリコーン重合体等を予め処理した金属水和物を使用したり、ワニス化する際に樹脂や金属水和物と一緒に配合したり、予めシリコーン重合体等が入っている処理液中に金属水和物を入れて攪拌処理後、そのままワニス化してもかまわない。

[0021]

前記各成分を配合して得たワニスは、基材に含浸させ、乾燥炉中で80℃~200℃の範囲で乾燥させることにより、印刷配線板用ブリブレッグを得る。基材としては、金属箔張り樹脂板や多層印刷配線板を製造する際に用いられるものであれば特に制限されないが、通常織布や不織布等の繊維基材が用いられる。繊維基材としては、たとえばガラス、アルミナ、アスベスト、ボロン、シリカアルミナガラス、シリカガラス、チラノ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ジルコニア等の無機繊維やアラミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリエーテ

ルサルフォン、カーボン、セルロース等の有機繊維等及びこれらの複抄系があり、特にガラス繊維の織布が好ましく用いられる。

[0022]

本発明で用いるブリブレッグは、150℃~200℃、1.0MPa~8.0MPa程度の範囲で加熱加圧して金属箔張り板や多層印刷配線板を製造することに用いられる。

[0023]

[作用]

以上で述べた本発明によれば、金属水和物とシリコーン重合体を併用することにより樹脂板とした場合に、臭素化合物を使用しない樹脂組成物を用いても可燃性が発現でき、金属水和物を配合したことによる耐熱性の低下も抑えることが可能となる。

[0024]

[実施例]

以下、本発明の実施例について説明する。

[0025]

実施例1

攪拌装置、コンデンサ及び温度計を備えたガラスフラスコに、テトラメトキシシランを40g、メタノールを93g配合した溶液に、酢酸を0.47g、蒸留水を18.9g配合後50℃で8時間脱泡し、シリコーン重合体を合成した。得られたシリコーン重合体のシロキサン繰り返し単位の平均は20であった。これにメチルエチルケトンを加えて、固形分25重量%のシリコーン重合体溶液を作製した。

このシリコーン重合体溶液を用いて、以下に示す樹脂及び金属水和物とメチルエチルケトンを加えて固形分70重量%のワニスを作製した。

ビスフェノールA型エポキシ樹脂 30重量部

(油化シェルエポキシ製 Epi100I, エポキシ当量: 466)

オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 70重量部

(住友化学製 ESN-195, エポキシ当量: 195)

ジシアジアミド 5重量部

2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.5重量部

水酸化アルミニウム 155重量部

(往友化学製 CL310)

シリコーン重合体溶液 (25重量%)

4重量部

[0026]

実施例2

実施例1と同様に、トリメトキシメチルシランを40g、メタノールを93g配合した溶液に、酢酸を0.53g、蒸留水を15.8g配合後50℃で8時間脱泡し、シリコーン十号体を合成した。得られたシリコーン重合体のシロキサン繰り返し単位の平均は15であった。これにメチルエチルケトンを加えて、作製した固形分25重量%のシリコーン重合体溶液を用いて、実施例1と同様にワニスを作製した。

[0027]

実施例3

実施例1と同様に、ジメトキシメチルシランを20g、テトラメトキシシランを25g、メタノールを105g配合した溶液に、酢酸を0.60g、蒸留水を17.8g配合後50℃で8時間脱泡し、シリコーン重合体を合成した。得られたシリコーン重合体のシロキサン繰り返し単位の平均は30であった。これにメチルエチルケトンを加えて作製した固形分25重量%のシリコーン重合体溶液を用いて、実施例1と同様にワニスを作製した。

[0028]

実施例4

実施例1と同様に、トリメトキシメチルシランを20g、テトラメトキシシランを22g、メタノールを98g配合した溶液に、酢酸を0.52g、蒸留水を18.3g配合後50℃で8時間脱泡し、シリコーン重合体を合成した。得られたシリコーン重合体のシロキサン繰り返し単位の平均は25であった。これにメチルエチルケトンを加えて作製した固形分25重量%のシリコーン重合体溶液を用いて、実施例1と同様にワニスを作製した。

[0029]

実施例5

実施例1と同様に、ジメトキシメチルシランを10g、トリメトキシメチルシランを10g、テトラメトキシシランを20g、メタノールを93g配合した溶液に、酢酸を0.52g、蒸留水を16.5g配合後50℃で8時間脱泡し、シリコーン重合体を合成した。得られたシリコーン重合体のシロキサン繰り返し単位の平均は23であった。これにメチルエチルケトンを加えて

作製した固形分25重量%のシリコーン重合体溶液を用いて、実施例1と同様にワニスを作製した。

[0030]

実施例6

実施例1と同様に、テトラエトキシシランを40g、メタノールを93g配合した溶液に、酢酸を0.34g、蒸留水を13.8g配合後50℃で8時間脱泡し、シリコーン重合体を合成した。得られたシリコーン重合体のシロキサン繰り返し単位の平均は19であった。これにメチルエチルケトンを加えて作製した固形分25重量%のシリコーン重合体溶液を用いて、実施例1と同様にワニスを作製した。

[0031]

実施例7

実施例1と同様に、ジフェニルジメトキシシランを40g、メタノールを10g配合した溶液に、酢酸を0.20g、蒸留水を6.0g配合後25℃で1時間脱泡し、シリコーン重合体を合成した。得られたシリコーン重合体のシロキサン繰り返し単位の平均は2であった。これにメチルエチルケトンを加えて作製した固形分25重量%のシリコーン重合体溶液を用いて、実施例1と同様にワニスを作製した。

[0032]

実施例8

実施例7と同様に、ジフェニルジメトキシシランを40g、メタノールを10g配合した溶液に、酢酸を0.20g、蒸留水を6.0g配合後50℃で8時間脱泡し、シリコーン重合体を合成した。得られたシリコーン重合体のシロキサン繰り返し単位の平均は8であった。これにメチルエチルケトンを加えて作製した固形分25重量%のシリコーン重合体溶液を用いて、実施例1と同様にワニスを作製した。

[0033]

実施例9

実施例1と同様に、フェニルトリメトキシシランを40g、メタノールを10g配合した溶液に、酢酸を0.24g、蒸留水を11.0g配合後50℃で8時間脱泡し、シリコーン重合体を合成した。得られたシリコーン重合体のシロキサン繰り返し単位の平均は12であった。これに

メチルエチルケトンを加えて作製した固形分25重量%のシリコーン重合体溶液を用いて、実施例1と同様にワニスを作製した。

[0034]

実施例10

実施例1と同様に、ジフェニルジエトキシシランを40g、メタノールを10g配合した溶液に、酢酸を0.18g、蒸留水を5.5g配合後50℃で8時間脱泡し、シリコーン重合体を合成した。得られたシリコーン重合体のシロキサン繰り返し単位の平均は10であった。これにメチルエチルケトンを加えて作製した固形分25重量%のシリコーン重合体溶液を用いて、実施例1と同様にワニスを作製した。

[0035]

実施例11

実施例1と同様に、フェニルトリエトキシシランを40g、メタノールを10g配合した溶液に、酢酸を0.20g、蒸留水を9.0g配合後50℃で8時間脱泡し、シリコーン重合体を合成した。得られたシリコーン重合体のシロキサン繰り返し単位の平均は9であった。これにメチルエチルケトンを加えて作製した固形分25重量%のシリコーン重合体溶液を用いて、実施例1と同様にワニスを作製した。

[0036]

実施例12

実施例1と同様に、ジフェニルジメトキシシランを20g、テトラメトキシシランを20g、メタノールを10g配合した溶液に、酢酸を0.25g、蒸留水を12.5g配合後50℃で8時間脱泡し、シリコーン重合体を合成した。得られたシリコーン重合体のシロキサン繰り返し単位の平均は15であった。これにメチルエチルケトンを加えて作製した固形分25重量%のシリコーン重合体溶液を用いて、実施例1と同様にワニスを作製した。

[0037]

実施例13

実施例1と同様に、ジフェニルジメトキシシランを20g、ジメトキシジメチルシラン20g、メタノールを10g配合した溶液に、酢酸を0.28g、蒸留水を9.0g配合後50℃で8時間脱泡し、シリコーン重合体を合成した。得られたシリコーン重合体のシロキサン繰り返し単位の平均は8であった。これにメチルエチルケトンを加えて作製した固形分25重量%のシリコーン重合体溶液を用いて、実施例1と同様にワニスを作製した。

の平均は8であった。これにメチルエチルケトンを加えて作製した固形分25重量%のシリコーン重合体溶液を用いて、実施例1と同様にワニスを作製した。

[0038]

実施例14

実施例1と同様に、ジフェニルジメトキシシランを20g、トリメトキシメチルシラン20g、メタノールを10g配合した溶液に、酢酸を0.25g、蒸留水を11.0g配合後50℃で8時間脱泡し、シリコーン重合体を合成した。得られたシリコーン重合体のシロキサン繰り返し単位の平均は10であった。これにメチルエチルケトンを加えて作製した固形分25重量%のシリコーン重合体溶液を用いて、実施例1と同様にワニスを作製した。

[0039]

実施例15

実施例1と同様に、ジフェニルジメトキシシランを20g、フェニルトリエトキシシラン20g、メタノールを10g配合した溶液に、酢酸を0.30g、蒸留水を5.9g配合後50℃で8時間脱泡し、シリコーン重合体を合成した。得られたシリコーン重合体のシロキサン繰り返し単位の平均は6であった。これにメチルエチルケトンを加えて作製した固形分25重量%のシリコーン重合体溶液を用いて、実施例1と同様にワニスを作製した。

[0040]

実施例16

実施例7で得られたシリコーン重合体溶液に、シランカップリング剤としてγ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン（商品名：A-187、日本ユニカー（株）製）とメチルエチルケトンを加えて作製した固形分25重量%（シリコーン重合体：A-187=50：50）のシリコーン重合体溶液を用いて、実施例1と同様にワニスを作製した。

[0041]

実施例17

実施例7で得られたシリコーン重合体溶液に、チタネートカップリング剤としてイソプロピルトリス（ジオクチルバイロホスフェート）チタネート（商品名：KR46B、味の素（株）製）とメチルエチルケトンを加えて作製した。固形分25重量%（シリコーン重合体：SZ-6032=50：50）のシリコーン重合体溶液を用いて、実施例1と同様にワニスを作製した。

[0042]

実施例 18

金属水和物として水酸化アルミニウムの代わりに水酸化マグネシウムを用いた以外は、実施例 7 と同様にワニスを作製した。

[0043]

実施例 19

金属水和物として水酸化アルミニウムの代わりに水酸化カルシウムを用いた以外は、実施例 7 と同様にワニスを作製した。

[0044]

実施例 20

金属水和物として水酸化アルミニウム 100 重量部と水酸化マグネシウム 55 重量部を用いた以外は、実施例 7 と同様にワニスを作製した。

[0045]

実施例 21

エポキシ樹脂としてオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂を 100 重量部（住友化学製 ESN-195、エポキシ当量：195）としジシアンジアミドの代わりにフェノールノボラック樹脂を 55 重量部（日立化成工業製 HP-850N、水酸基当量：108）とした以外は、実施例 7 と同様にワニスを作製した。

[0046]

実施例 22

水酸化アルミニウムの配合量を 230 重量部とした以外は、実施例 7 と同様にワニスを作製した。

[0047]

実施例 23

実施例 7 で得られたシリコーン重合体にメタノールを加えて作製した固形分 3 重量%のシリコーン重合体処型液に実施例 21 と同量の水酸化アルミニウムを入れて 25℃で 1 時間脱泡処理後、80℃で 3 時間乾燥させたシリコーン重合体処型水酸化アルミニウムを用いて、実施例 21 と同様にワニスを作製した。

[0048]

実施例 24

得られた両面銅張積層板について、耐燃性、耐熱性、加熱減量を評価した。その結果を表 1 に示す。

[0055]

実施例 7 で得られたシリコーン重合体にメチルエチルケトンを加えて作製した固形分 5 重量%のシリコーン重合体処型液に実施例 21 と同量の水酸化アルミニウムを入れて 25℃で 1 時間脱泡処理後、その処型溶液を用いて実施例 21 と同様にワニスを作製した。

[0049]

比較例 1

実施例 1 のワニスにシリコーン重合体溶液を配合せずに、ワニスを作製した。

[0050]

比較例 2

実施例 1 のシリコーン重合体の代わりにアークリシドキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：A-187、日本ユニカー（株）製）を 1 重量部とした以外は、実施例 1 と同様にワニスを作製した。

[0051]

比較例 3

実施例 1 のシリコーン重合体の代わりにイソプロピルトリス（ジオクチルパイルオホフェート）チタネート（商品名：KR46B、味の素（株）製）を 1 重量部とした以外は、実施例 1 と同様にワニスを作製した。

[0052]

比較例 4

実施例 7 のシリコーン重合体の代わりに、ジフェニルジメトキシシラン化合物を 1 重量部配合した以外は、実施例 7 と同様にワニスを作製した。

[0053]

実施例 1 ～ 24 及び比較例 1 ～ 4 で作製したワニスを厚さ約 0.1 mm のガラス布（#2116、E-ガラス）に含浸後、150℃で 3 ～ 10 分加熱乾燥して樹脂分 43 重量%のブリブレグを得た。これらブリブレグ 4 枚を重ね、その両側に厚みが 18 μ m の銅箔を重ね、170℃、90 分、4.0 MPa のプレス条件で両面銅張積層板を作製した。

[0054]

試験方法は以下の通りである。

可燃性：全面エッチングした積層板を用いて、UL94規格の垂直試験により評価した。

耐熱性：50mm×50mmに切断した両面銅箔積層板を用いて、260℃及び288℃の溶

融はんだにフローとした際に積層板がふくれるまでの時間を測定した。

[0056]

以上の結果から、次のことが分かる。

実施例1～24は、UL94V-0を達成し、260℃の耐熱性及び288℃での耐熱性が良好である。

[0057]

【発明の効果】

本発明の樹脂組成物により作製した積層板は、臭素を含有せずに難燃性を発現し、かつ優れた耐熱性を有する。

表 積層板の特性評価結果

項目		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
金属水和物量	vol%	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43
	最大	7.0	8.3	8.0	8.5	8.2	7.6	4.8	3.9	5.0	5.1	6.0	5.5	6.5
(s)	平均	4.6	4.9	4.9	4.7	4.0	4.8	3.3	2.4	4.2	3.0	4.3	3.9	4.5
	260℃	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300
耐熱性	288℃	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300

項目		実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24
金属水和物量	vol%	43	43	43	43	44	44	43	43	43	43	43
	最大	6.0	6.3	4.9	5.0	4.0	7.5	4.3	4.1	3.0	4.6	4.1
(s)	平均	4.1	4.2	2.8	3.0	2.2	4.9	2.9	2.8	1.5	3.0	2.6
	260℃	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300
耐熱性	288℃	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300

項目		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
金属水和物量	vol%	43	43	43	43	9
	最大	15.5	13.6	14.8	11.5	全焼
(s)	平均	8.6	8.3	9.0	6.0	全焼

耐熱性 (S, 7D-T)	260℃	150	180	144	193	>300
	288℃	25	47	39	55	>300

試験方法は以下の通りである。

可燃性：全面エッチングした積層板を用いて、UL94規格の垂直試験により評価した。

耐熱性：50mm×50mmに切断した両面耐熱積層板を用いて、260℃及び288℃の溶融はんだにフローとした際に積層板がふくれるまでの時間を測定した。

【0056】

以上の結果から、次のことが分かる。

実施例1～24は、UL94V-0を達成し、260℃の耐熱性及び288℃での耐熱性が良好である。

【0057】

【発明の効果】

本発明の樹脂組成物により作製した積層板は、臭素を含有せずに難燃性を発現し、かつ優れた耐熱性を有する。

表 積層板の特性評価結果

項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
金属水和物量	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43
難燃性	7.0	8.3	8.0	8.5	8.2	7.6	4.8	3.9	5.0	5.1	6.0	5.5	6.5
(s)	4.6	4.9	4.9	4.7	4.0	4.8	3.3	2.4	4.2	3.0	4.3	3.9	4.5
耐熱性	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300
(s, 70-ト)	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300

項目	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
金属水和物量	43	43	43	43	44	44	43	43	43	43	43
難燃性	6.0	6.3	4.9	5.0	4.0	7.5	4.3	4.1	3.0	4.6	4.1
(s)	4.1	4.2	2.8	3.0	2.2	4.9	2.9	2.8	1.5	3.0	2.6
耐熱性	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300
(s, 70-ト)	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300

項目	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
金属水和物量	43	43	43	43	9
難燃性	15.5	13.6	14.8	11.5	全焼
(s)	8.6	8.3	9.0	6.0	全焼

4

耐熱性 (s, 70-1)	260℃	150	180	144	193	>300
	288℃	25	47	39	55	>300

P21547.A04



EXHIBIT B

RECEIVED
APR 24 2003
TC 1700

G-0a.doc Property

File Information	File Outline	Detailed Information	File Construction	User Set Up
------------------	--------------	----------------------	-------------------	-------------

Preparation Date:	[REDACTED]	20:09:00
Update:	[REDACTED]	14:16:38
Access Date:	February 20, 2003	16:27:48
Printed Date:	[REDACTED]	15:11:00

Updated by: Mozomu TAKANO
Revised Number: 36
Edition Time: 1375 minutes

Detailed Information (S)	Items of Detailed Information	Number
	Number of Pages:	17
	Number of Paragraphs:	236
	Number of Lines:	475
	Number of words:	12655
	Number of Characters:	12691
	Number of Characters including Space	13148

P21547.A04



EXHIBIT C

RECEIVED
APR 24 2003
TC 1700

Partial Translation of Draft Specification

On page 2, line 1 to page 3, line 6

[Document] Specification

[Title of the Invention] Incombustible Resin Composition
Excluding Bromine Compound, and Laminated Plate and Printed
Wiring Board Using the Same

[Claims]

[Claim 1] An incombustible resin composition, or a laminated plate or a printed wiring board using the composition, wherein the composition comprising: at least 10 % by volume of metal hydrate; and silicone polymer, and excluding a bromine compound.

[Claim 2] The incombustible resin composition, or a laminated plate or printed wiring board using the composition of claim 1, wherein the metal hydrate is pre-treated with the silicone polymer.

[Claim 3] The incombustible resin composition, or a laminated plate or printed wiring board using the composition of claim 1, wherein the composition is prepared by mixing a processing solution containing a silicone polymer with a metal hydrate, stirring and then mixing resin components to the solution.

[Claim 4] The incombustible resin composition, or a laminated plate or printed wiring board using the composition of claim 1, wherein the metal hydrate includes aluminum hydroxide.

[Claim 5] The incombustible resin composition, or a laminated plate or printed wiring board using the composition of claim 1, 2 or 3, wherein the metal hydrate includes aluminum hydroxide.

[Claim 6] The incombustible resin composition, or a laminated plate or printed wiring board using the composition of claim

1, 2 or 3, wherein the metal hydrate includes calcium hydroxide.

[Claim 7] The incombustible resin composition, or a laminated plate or printed wiring board using the composition of claim 1, 2 or 3, wherein the metal hydrate is aluminum hydroxide.

[Claim 8] The incombustible resin composition, or a laminated plate or printed wiring board using the composition any one of claims 1-4 and 7, wherein the aluminum hydroxide has particle diameter of 5 micro meter or less in average.

[Claim 9] The incombustible resin composition, or a laminated plate or printed wiring board using the composition any one of claims 1-8, wherein the silicone polymer as surface treatment agent has a silanol group which is able to react with a surface of a metal hydroxide.

[Claim 10] The incombustible resin composition, or a laminated plate or printed wiring board using the composition any one of claims 1-9, wherein the silicone oligomer has the 2-100 recurring unit of siloxane.

[Claim 11] The incombustible resin composition, or a laminated plate or printed wiring board using the composition any one of claims 1-10, wherein the silicone polymer has a phenyl group.

[Claim 12] The incombustible resin composition, or a laminated plate or printed wiring board using the composition any one of claims 1-12, wherein the silicone polymer has at least one phenyl group per siloxane unit.

On page 5, line 4 to page7, line 24

[0008]

A silicone polymer in the present invention contains at least one kind of siloxane unit selected from bifunctional siloxane unit ($R_2SiO_{2/2}$), trifunctional siloxane unit ($RSiO_{3/2}$) (in the formula, R represents an organic group, R groups in the

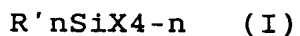
silicone oligomet may be identical with each other or different.), and tetrafunctional siloxane unit ($\text{SiO}_{4/2}$). Moreover, the silicone polymer has one functional group or more which reacts with hydroxyl group at the end of it. It is preferable that the degree of polymerization is 2 to 7000, more preferably 2 to 100, particularly preferable the degree of polymerization is 2 to 70. Here, the degree of the polymerization is calculated from the number average molecular weight measured by utilizing calibration curve of the standard polystyrene or polyethylene glycol by its polymer molecular weight (in the case of low degree of polymerization) or gel permeation chromatography.

As the R, an alkyl group having 1 to 4 pieces of carbon atoms or an aromatic group such as phenyl group is preferably selected. However, in order to further enhance the heat resistance, it is more preferable that the ratio of aromatic groups is raised. As the functional group reacting with hydroxyl group, silanol group, alkoxyl group having 1 to 4 pieces of carbon atoms, acyloxy group having 1 to 4 pieces of carbon atoms, halogen such as chlorine or the like except for bromine are listed.

[0009]

A silicone polymer of the invention can be obtained by hydrolyzing and performing the polycondensation of silane compound represented by the following general formula (I).

[Formula 1]



(In the formula, X represents halogen such as chlorine except for bromine, or -OR, where R represents alkyl group having 1 to 4 pieces of carbon atoms or alkyl carbonyl group having 1 to 4 pieces of carbon atoms, R' represents organic groups such as alkyl group having 1 to 4 pieces of carbon atoms or phenyl group, n denotes an integer of 0 to 2).

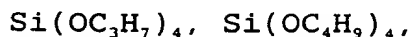
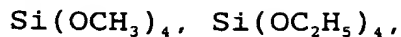
[0010]

Silane compounds represented by the general formula (I) are concretely,

4 functionality silane compounds (hereinafter

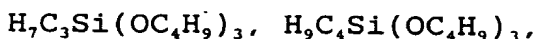
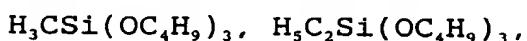
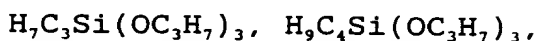
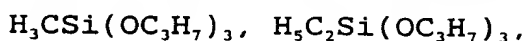
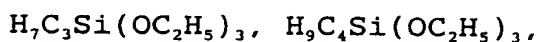
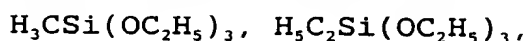
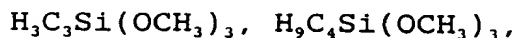
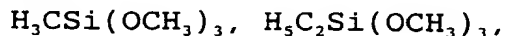
functionality in the silane compound means that it has functional group having condensation reaction) such as tetraalkoxy silanes as follows:

[Formula 2]



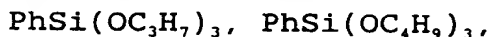
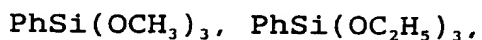
monoalkyl trialkoxy silanes as follows:

[Formula 3]



phenyl trialkoxy silanes as follows:

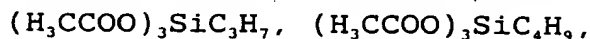
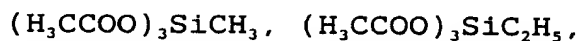
[Formula 4]



(where Ph represents phenyl group. Hereinafter, referred to as the same as it is represented.)

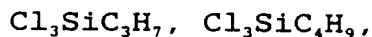
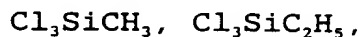
monoalkyl triacyloxy silanes as follows:

[Formula 5]



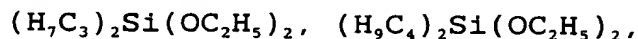
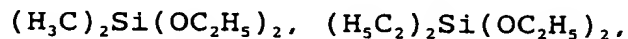
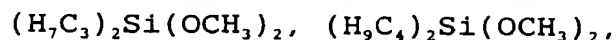
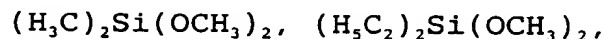
trifunctional silane compounds such as monoalkyl trihalogeno silanes as follows:

[Formula 6]



Dialkyl dialkoxy silanes as follows:

[Formula 7]



$(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$, $(\text{H}_5\text{C}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$,
 $(\text{H}_7\text{C}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$, $(\text{H}_9\text{C}_4)_2\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$,
 $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$, $(\text{H}_5\text{C}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$,
 $(\text{H}_7\text{C}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$, $(\text{H}_9\text{C}_4)_2\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$.

diphenyl dialkoxy silanes as follows:

[Formula 8]

$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,

Dialkyl dialkoxy silanes as follows:

[Formula 9]

$(\text{H}_3\text{CCOO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{H}_3\text{CCOO})_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,
 $(\text{H}_3\text{CCOO})_2\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, $(\text{H}_3\text{CCOO})_2\text{Si}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, and

bifunctional silane compounds such as alkyl dihalogeno silanes as follows:

[Formula 10]

$\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,
 $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$.

[0011]

As a silane compound represented by the general formula (I) of the present invention, any of tetrafunctional silane compound, trifunctional silane compound, bifunctional silane compound or their mixture is appropriately used. In order to enhance the heat resistance, it is preferable to use silane compound having an aromatic group. It is particularly preferable to use phenyl trialkoxy silane compound having a phenyl group and diphenyl dialkoxy silane compound. As a usage volume of the compound having a phenyl group, it is preferable that it is used at the ratio of 5 to 100 mol% with respect to the total silane compound. It is particularly preferable to use it at the ratio of 50 to 100 mol%.

P21547.A04



EXHIBIT D

